

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-030581

(43)Date of publication of application : 09.02.1988

(51)Int.Cl.

C09J 3/00
// C09J 3/12
C09J 3/14
C09J 5/00

(21)Application number : 61-174859

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1986

(72)Inventor : KURONO TATSUO
TANAKA NAOMITSU
OHASHI NOZOMI

(54) PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE OF ADHESIVE FORCE VANISHING TYPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title pressure-sensitive adhesive which has excellent adhesiveness before hardening and foaming, is easy to peel off after hardening and foaming, and is suitable for use in, e.g., temporary fixing, by incorporating a foaming agent into a pressure-sensitive adhesive which cures by irradiation with light.

CONSTITUTION: A photopolymerizable compound (e.g., trimethylolpropane triacrylate) and a photopolymerization initiator (e.g., isopropylbenzoin ether) are incorporated into a rubber-base or acrylic pressure-sensitive adhesive to give a pressure-sensitive adhesive which cures by irradiation with light. This adhesive is mixed with a foaming agent (e.g., ammonium carbonate) to give an objective pressure-sensitive adhesive whose adhesive power will vanish. An adherend bonded with this adhesive is treated in a prescribed manner and cured by irradiation with light, thus rendering the adhesive nontacky and reducing its adhesive force. Thereafter the adherend is heated to cause foaming in the adhesive layer to thereby give unevennesses thereto, thus reducing an effective adhesion area. As a result, the adherends can be readily peeled off from each other.

⑤ 日本特許庁 (J P)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報 (A)

昭63-30581

⑧ Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号	⑨ 公開 昭和63年(1988)2月9日
C 09 J 3/00	J A Q	7102-4J	
// C 09 J 3/12	J A U	7102-4J	
3/14	J A T	7102-4J	
5/00	J G Q	8016-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑩ 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

⑪ 特 限 昭61-174859

⑫ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑬ 発 明 者 桑 野 隆 夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑭ 発 明 者 田 中 直 樹 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑮ 発 明 者 大 橋 望 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑯ 出 願 人 日東電気工業株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

⑰ 代 理 人 弁護士 藤 本 勉

明 細 書

1 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

2 発明の要旨

1. 光照射により硬化する感圧性接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着剤消失型感圧性接着剤。
2. 紫外線硬化型のものである特許請求の範囲第1項記載の接着剤消失型感圧性接着剤。
3. 支持シートに層状に付着されて粘着シートの状態にある特許請求の範囲第1項記載の接着剤消失型感圧性接着剤。
4. 支持シートが光透過性のものである特許請求の範囲第3項記載の接着剤消失型感圧性接着剤。
5. 硬化後かつ発泡前におけるシェア模様が90°～98°である特許請求の範囲第1項記載の接着剤消失型感圧性接着剤。
6. 硬化後かつ発泡前における伸び率が10%以下である特許請求の範囲第1項記載の接着剤消失型感圧性接着剤。

2 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合物からなり、所定の経路でその接着力が低下ないし消失する粘着シートなどに好適な硬化発泡タイプの接着剤消失型感圧性接着剤に関する。

従来の技術及び問題点

従来、仮止めなどに用いる接着剤消失型粘着シート、すなわち先ずは透明の粘着シートに如く粘着剤を塗布することができ、その後所定の経路で粘着力を低下せしめて粘着体の剥離を容易とした粘着シートにおける感圧性接着剤としては、熱硬化タイプのもの、紫外線硬化タイプのもの、発泡タイプのものが知られていた。また、感圧性接着剤を加熱軟化する方式、ガラス転移点以下の温度に冷却する方式も知られていた。

しかしながら、熱硬化タイプのものにおいては、硬化処理に要する時間が多いうえに剥離時の粘着力の低下度も小さくて剥離容易性に乏しい點

点があった。紫外線硬化タイプのものにあつては、乾燥所要時間に難点はないが、やはり耐摩耗性に乏しい難点があった。発泡タイプのものにあつては、剥離容易性に乏しいうえに軟質組成の感圧性接着剤の割合、発泡乾燥時の脱熱による軟化で剥離に要する力の上昇や発泡後の昇収率などの難点があった。他方、加熱硬化方式、溶液方式にあつては、処置に要する時間が多い難点があった。

従つて、処置前には十分な接着力を有し、処置後は接着力の消失性に受れて剥離容易性が良好で、しかも乾燥所要時間の少ない接着力消失型感圧性接着剤は知られていなかった。特に、例えばシート法（積層法）で形成された発泡含有セラミック積層シートの切開ステップのように、接着性が良好な塗布体を基材にあるいはその自重のみで除去できる受取に剥離容易性の優れた接着力消失型感圧性接着剤は知られていなかった。

問題を解決するための手段

本発明者らは上記した問題点に鑑み、接着性が良好な塗布体の場合にも剥離容易性を示し、処

置所要時間の短い接着力消失型感圧性接着剤を開発するために鋭意研究を重ねた結果、光照射により硬化する感圧性接着剤に発泡剤を配合して硬化発泡タイプのものとする事により、光硬化タイプ及び発泡タイプが有する処置所要時間の近時短性を極めることなく、両タイプの接着力低下破壊が相乗作用して予想外の剥離容易性を示すことを見出し、本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は光照射により硬化する感圧性接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤を提供するものである。

作用

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、硬化によるノンタック化で接着力が低下し、従来の発泡過程における加熱硬化による接着力の上昇及び発泡後の再接着が抑制されると共に、ノンタック化及び発泡による凹凸形成化ないし有筋接着面等の減少化のそれぞれによる接着力の低下、さらに場合によっては発泡過程で発生した発泡ガスの噴射

による剥がし作用などが相乗作用して優れた接着力消失化特性を示す。

発明の構成要素の例示

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプのものである。

光照射により硬化する感圧性接着剤としては公知のものを採用することができる。例えば、ゴム系ないしアクリル系等の感圧性接着剤に光重合性化合物すなわち、分子中に少なくとも2個の光重合性炭素-炭素二重結合を有する低分子量化合物及び光重合開始剤を配合してなる組成物などをあげることができる。

より具体的には、例えば天然ゴム、各種の合成ゴム等からなるゴム系ポリマ、あるいはアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエステル系ポリマ又はアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエステル約50～99.5重量%とこれと共重可成な他の不飽和単量体約0.5～50重量%との共重合物からなるアクリル系ポリマなど、その重量

平均分子量が5000～3000000のものをベースポリマとし、これに必要に応じてポリイソシアネート化合物、アルキルエーテル化メタミン化合物等の架橋剤を配合したものなどをあげることができる。なお、架橋剤を併用する場合その配合量はベースポリマ100重量部あたり約0.1～10重量部が一般である。

光重合性化合物としては、通常その分子量が10000以下のものが適当である。硬化過程による感圧性接着剤の三次元網状構造の形成効率の点よりは分子量が5000以下で分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を2～6個、線中3～6個有するものが好ましい。好ましい光重合性化合物の代表例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどをあげることができる。その他の光重合性化合物の例としては、1,4-ブタンジオールジアクリ

シート、1, 3-ヘキサシクロジアルジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートや両者のオリゴエステルアクリレートなどをあげることができる。

光重合性化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量としては通常、上記ベースポリマ100重量部あたり1~100重量部が適当である。配合量が過少であると感圧性接着剤の光照射による三次元架状化が不十分で硬化による接着力の低下が過小であったり、硬化後残存低分子状態における状態が柔らかすぎて発泡組織発現中に発泡現象を起こして表面による表面の凹凸化を阻害したり、発泡ガスが抜けたりして発泡状態が形成されなかったりして好ましくない。他方、配合量が過多であると感圧性接着剤の可塑化が著しく充分な接着力が得られなくなったり、硬化により硬くなりすぎて発泡が阻害されたりして好ましくない。

本発明の感圧性接着剤においては、硬化後かつ発泡前におけるシヤア硬度が30~98度、好ましく

は70~90度、伸び率が10%以下となる程度が適当である。

なお、ベースポリマはその分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を有するものであってもよく、この場合には、前記した光重合性化合物を配合しなくても満足できる程度の硬化程度（接着力の低下）を施しうることもある。

光重合開始剤としては、例えばイソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラー黄ケトン、クロロチオキサントン、ドデシルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、アセトフェノンジエチルケタール、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシメチルフェニルプロパンなどをあげることができる。

光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量は上記ベースポリマ100重量部あたり0.1~5重量部が適当である。配合量が過少であると感圧性接着剤の光

照射による三次元架状化が不十分となり、接着力の低下が過小となって好ましくない。他方、配合量が過多であると接着剤に光重合開始剤が残留することがあったりして、接着剤によっては不都合な場合がある。

なお、本発明においては例えばトリエチルアミン、テトラエチルペンタミン、ジメチルアミノエタノールのようなアミン化合物で代表される光重合促進剤を併用してもよい。

本発明においては通常、自然状態下で使用するものであるため保管時、使用時等における硬化の進行を防止する点で架外架型化型の組成とすることが好ましいが、これに限定するものでない。

本発明において用いられる発泡剤としては、例えば炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、重碳酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類などで代表される低分子のもの、アゾビスイソブチロニトリル、アゾカルボンアミド、バリウムアゾカルボキシレート等のアゾ系化合物、トルエンスルホニルヒ

ドラジド、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホヒドラジン、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホヒドラジド)、アリルビス(スルホヒドラジド)等のヒドラジン系化合物、コートルイレンスルホニルセミカルバジド、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)等のセミカルバジド系化合物、5-モルホリル-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール等のトリアゾール系化合物、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミド等のN-ニトロソ系化合物などで代表される有機系のもので、公知のものをあげることができる。なお、発泡剤はマイクロカプセルに封入されたものが感圧性接着剤中への分散性などの点で好ましく用いられる。マイクロカプセル化発泡剤としては、マイクロファア(P-30, P-50, P-70; 商品名、松本油脂社製)などの市販品をあげることができる。

発泡剤の配合量は、上記したベースポリマ100重量部あたり5~300重量部が一般であるが、付

図のように使用発泡剤の粒型、あるいは加熱条件等により発泡特性が比較的大きく異なるので適宜に決定され、これに限定されない。

本発明の接着力損失型感圧性接着剤の接着力消失処理は、光照射による硬化処理と、発泡処理からなる。使用発泡剤が加熱発泡型の場合、その発泡処理は加熱処理からなる。硬化処理の開始と発泡処理の開始との時間的前後はいずれが先であってもよいし、同処理を同時に開始してもよい。しかし、感圧性接着剤の層における少なくとも一面層が硬化した後に発泡状態が形成されるように処理することが、発泡ガスの侵襲を接着体の割がしに有効に作用せしめて接着力消失性を高める点で望ましい。このようにすれば、接着体をその発泡時に感圧性接着剤層より自然に離れさせることができる場合もある。

本発明の接着力損失型感圧性接着剤は仮止め等の、代りて接着体を接着保持してその接着体に所定の処理を施し、処理後は接着体の保持が不要で容易に接着体を離れさせることが望まれる用途に

用体が光透過性である場合は格別、光透過性でない場合は硬化処理を可能とするため支持基材を光透過性のものとする必要がある。前記したセラミック被覆シート、半導体ウエハ等を小片に切断してチップ化する際の固定用粘着シートを形成する場合にあっては光透過性、強度等の点よりポリエステルフィルムやポリプロピレンフィルムなどの比較的硬いフィルムが好ましく、その厚さは25~500 μ mが適当である。

発明の効果

本発明の接着力損失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合体からなる硬化発泡タイプのものであるので、硬化発泡処理の際における操作性に優れると共に、硬化発泡処理後の接着力消失性にも優れており、その接着力消失性は、セラミックコンデンサ形成用の層別有用セラミック被覆シートの切断チップをその自直によりあるいは剥離時に自然に離れさせることができる程度のものである。

実施例

敗している。その例としては、セラミック被覆シート（未処理層）、半導体ウエハ等を小片に切断してチップ化する際の固定用粘着シート、パターン形成用マスクの粘着剤、片面のみに所定の処理を施す必要のある並列導線の2枚を重合させて接着するための導ないし導面粘着テープ、チップ等のユニットを一時的に接続するためのテープなどがあげられる。

本発明の接着力損失型感圧性接着剤の実用性においては、懸状態のものとされるのが通例であるが、その際、上記したように硬化状態の形成は感圧性接着剤層の表面層のみであってもよい。従って、通例の感圧性接着剤層の上に、あるいは発泡剤を含有する感圧性接着剤層の上に本発明の感圧性接着剤の層を被けた方式のものであってもよい。好ましい方式は本発明の感圧性接着剤で接着層の全部を構成して発泡ガス等の発泡性物質を感圧剤層より抜けやすくする方式である。

また、粘着シート等のように支持基材の上に感圧性接着剤層を設ける方式のものにあっては、接

実施例1

アクリル酸ブチル100部（重量部、以下同様）、アクリル酸2部、アクリロニトリル5部からなる共重合体（重量平均分子量約80万）100部、ポリイソシアネート系硬化剤10部、マイクロフェアー（P-30）60部、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート80部及び α -ヒドロキシクロヘキシルフェニルエタン2部を混合して接着力損失型感圧性接着剤を調製した。

実施例2

発泡剤としてマイクロフェアーP-70を用いたほかは実施例1に準じて接着力損失型感圧性接着剤を調製した。

実施例3

マイクロフェアーP-30を120部用いたほかは実施例1に準じて接着力損失型感圧性接着剤を調製した。

実施例4

マイクロフェアーP-70を120部用いたほかは実施例2に準じて接着力損失型感圧性接着剤を調

製した。

比較例 1

マイクロフュアーF-30を用いないほかは実施例1に準じて光硬化タイプの感圧性接着剤を調製した。

比較例 2

光重合開始剤の α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いないほかは実施例1に準じて発泡タイプの感圧性接着剤を調製した。

比較例 3

実施例1で用いた共重合体100部とポリイソシアネート系接着剤10部とからなる粘着剤力損失型の感圧性接着剤を調製した。

評価試験

【割れ試験】

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、乾燥処理した厚さ100 μ mのポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して粘着シートを作製した。

次に、合計65部のBaTiO₃とCaTiO₃、15部

のメチルメタクリレート系共重合体及び合計20部のトルオールとブタノールの組成からなり、厚さ0.85mm、大きさ100mm×100mmのセラミックコンデンサ形成用のシートの定位置に内部電極を印刷しながらその20枚を、粘着シートの感圧性接着剤層の上に重ね置いて圧着した後パターンに沿ってナイフでポリエステルフィルム部分まで切り込みながら大きさ1.5mm×2.5mm角のチップに切製した。

ついで、ポリエステルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mj、160mj又は260mjの光を照射し硬化処理を施した。

続いて、両を45度の角度に傾斜させてこれに100℃で1分間、又は150℃で1分間加熱して発泡処理し、この傾斜状態でチップが自動的に剥れるかを調べ、チップのすべてが剥れた場合を○、そうでない場合を×として評価した。結果を表に示した。

【シェア硬度】

JIS K 6301のスプリング式硬度試験(A形)に従い20℃で測定した。試験片は実施例

及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコンで粘着性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して粘着シートを作製し、これより感圧性接着剤層を剥がして12 μ mの厚さになるよう、かつ気泡が入り込まないよう整え重ねて作製した。なお、硬化処理はポリエステルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mj、160mj又は260mjの光を照射することにより行った。結果を表に示した。

【伸び率】

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコンで粘着性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して粘着シートを作製し、ポリエステルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mj、160mj又は260mjの光を照射することにより硬化処理し、これより大きさ5mm×30mmのものを切り出してその感圧性接着剤層のみにつき20℃で引張試験(引張速度300mm/分)し、切断するまでの伸びより算出した。結果を表に示した。

			実 施 例				比 較 例		
			1	2	3	4	1	2	3
割 れ	100℃	60mj	○	×	○	×	×	×	×
		160mj	○	×	○	×	×	×	×
		260mj	○	×	○	×	×	×	×
	150℃	60mj	○	○	○	○	×	×	×
		160mj	○	○	○	○	×	×	×
		260mj	○	○	○	○	×	×	×
シ ア 硬 度	硬化処理前		12	13	16	16	11	16	10
	硬化	60mj	33	36	40	40	35	16	10
	乾燥	160mj	72	75	76	79	73	16	10
伸 び (%)	乾燥後	260mj	94	94	96	96	95	18	10
		60mj	7	6	2	2	7	170	680
		160mj	3	3	1	1	5	220	840
引 張 力		260mj	1	1	0	0	0	190	860
			520	380	400	300	440	970	190

なお、表にはチップに対する感圧性接着剤層の初期接着力(180度ピール値、引張速度300mm/分)も示した。

4. 図面の簡単な説明

図はマイクロ波の発振特性を示したグラフである。

特許出願人 日本電気工業株式会社
代理人 藤本 勉

